

# METHOD AND DEVICE FOR DIRECT APPLICATION OF CERAMIC COATING MATERIAL

Publication number: JP6088215

Publication date: 1994-03-29

Inventor: JIEEMUSU AARU TOREGURIO

Applicant: I S M TECHNOL INC

Classification:


- international: **C23C14/32; H01J37/32; C23C14/32; H01J37/32;** (IPC1-7): C23C14/32

- European: C23C14/32A; H01J37/32G

Application number: JP19930142841 19930521

Priority number(s): US19920905342 19920629

Also published as:

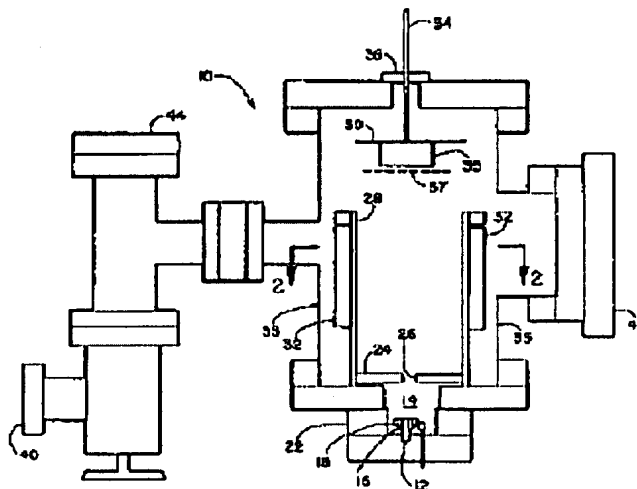
 EP0577246 (A1)  
US5306408 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP6088215

Abstract of corresponding document: **EP0577246**

A method and apparatus for coating high temperature resistant, electrically-conductive, ceramic compounds, such as titanium carbides and diborides, onto an organic substrate, which may be an organic resin matrix composite. The apparatus basically comprises a vacuum arc plasma generator, a high-voltage insulated target holding table and a plasma channel. The plasma generator includes a vacuum chamber having a cylindrical cathode of the material to be deposited, surrounded by a ceramic insulator which is in turn surrounded by a metal trigger ring in contact with a trigger electrode. When a vacuum arc discharge is initiated, a plasma flows outwardly from the cathode through a hole in an adjacent anode and into a drift tube. The drift tube has a plurality of magnets around the tube exterior to push the plasma away from the tube, maintain a uniform plasma density and guide the plasma towards a target on a movable high voltage insulated target support. The cathode material is nearly 100% ionized, giving the ions impinging on the organic target sufficient kinetic energy to react with and adhere tightly to the target substrate without additional heating. The amount of kinetic energy is controllable to provide the selected degree of target surface ion mixing with the coating elements.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-88215

(43) 公開日 平成6年(1994)3月29日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 14/32

識別記号

庁内整理番号

9271-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数19(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-142841

(22) 出願日 平成5年(1993)5月21日

(31) 優先権主張番号 9 0 5, 3 4 2

(32) 優先日 1992年6月29日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591254084

アイエスエム テクノロジーズ インコーポレーテド

ISM TECHNOLOGIES INCORPORATED

アメリカ国 92131 カリフォルニア サン ディエゴ キャロル キャニオン ロード 9965

(72) 発明者 ジェームス アール トレグリオ

アメリカ合衆国 92131 カリフォルニア  
サン ディエゴ スプリングス グローヴ  
プレイス 12202

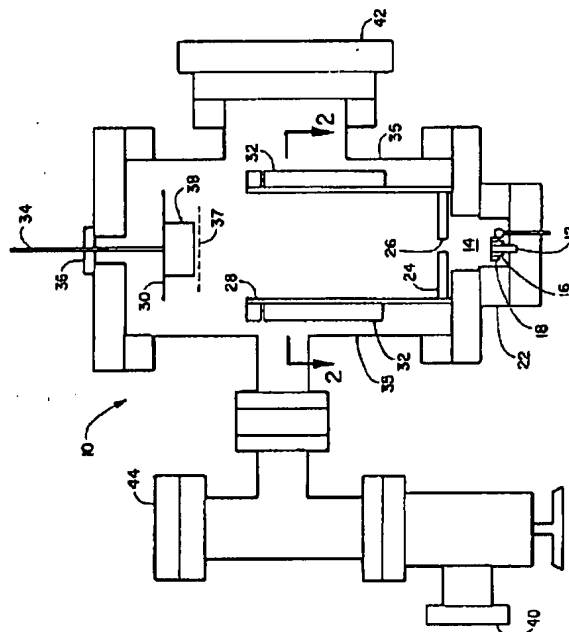
(74) 代理人 弁理士 篠田 通子

(54) 【発明の名称】 セラミック塗料の直接付着法および装置

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 有機基体上に耐熱性導電性セラミック化合物をコーティングするための方法および装置を提供する。

【構成】 この装置は真空アークプラズマ発生器、高圧絶縁標的保持テーブル30およびプラズマチャンネル28より成る。プラズマ発生器はセラミック絶縁体16によって囲まれた付着させられるべき物質の円筒状陰極12を有する真空室14を含有するが、このセラミック絶縁体16はトリガー電極と接触している金属トリガー環18によってとり囲まれている。真空アーク放電が始まるとき、プラズマは陰極12から隣接陽極24中の穴26を通して外に流れドリフト管28内に入る。ドリフト管28は管の外側のまわりに多数の磁石32を有して、プラズマを管から押し離し、均一なプラズマ密度を保持して、プラズマを、可動性高圧絶縁された標的の支持物30上の標的38の方へ導く。



(2)

特開平6-88215

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 真空室；

(ロ) 下記(1)～(iv)を含む陰極集集体；

(i) 少なくとも1種の耐熱性導電性セラミック化合物を含む陰極、(ii)上記陰極のまわりの電気絶縁性セラミック環、(iii)上記絶縁環のまわりのトリガー環、および(iv)上記トリガー環と接触しているトリガー電極；

(ハ) 少なくとも1つの孔を有し、イオンを上記陰極から該孔を通して受けて通過させるのに適合した、上記陰極から一定の距離をおいた陽極；

(ニ) 上記陽極を出るイオンを受ける位置におかれており、コーティングされるべき標的を支持するのに適合した、陽極から一定の距離をおいた標的支持手段；および

(ホ) 隣接磁石上の同じ極が対面したパターンで配列された、上記陽極と上記標的との間の容積を囲んで配列された多数の永久磁石；を含む装置であって、それによって耐火性化合物の均一で密着性で実質的に化学量論的な塗膜が上記標的上に形成される、直接イオン混合プラズマ付着により耐熱性導電性セラミック化合物の塗膜を有機基体上に形成させるための装置。

【請求項2】 非磁性材料の管を含む、上記陽極を出るイオンを受けて導くために置かれたドリフト管をさらに包含する、請求項1に記載の装置。

【請求項3】 上記の標的が電気絶縁性材料から形成され、さらに、陽極に向けた標的の表面上に導電性スクリーンを包含している、請求項1に記載の装置。

【請求項4】 上記のセラミック化合物が、チタン、タングステン、アルミニウム、モリブデン、ニオブおよびタンタルの硼化物、炭化物、珪化物、および窒化物、およびこれらの混合物類より成る群から選択される、請求項1に記載の装置。

【請求項5】 上記のセラミック化合物が、二硼化チタン、炭化チタン、窒化チタン、炭化タングステン、およびこれらの混合物類より成る群から選択される、請求項4に記載の装置。

【請求項6】 上記のドリフト管が銅から形成されている、請求項1に記載の装置。

【請求項7】 上記の磁石がサマリウム-コバルト磁石である、請求項1に記載の装置。

【請求項8】 上記の標的が有機樹脂マトリックス複合材料である、請求項1に記載の装置。

【請求項9】 上記陽極と上記標的との間の容積の周囲に、隣接磁石上の同じ極が対面したパターンで配列された多数の永久磁石をさらに含む、請求項1に記載の装置。

【請求項10】 下記(イ)～(二)の段階；

(イ) 順に、陰極、穿孔した陽極、および標的支持体上の材料を含む標的を含有する真空室を準備する段階、ここで該陰極は、耐熱性導電性セラミック化合物を含む；

(ロ) 該陽極に向かい、そしてこれを通して動く混合

プラズマを形成するために該陰極でアークを開始する段階；

(ハ) 実質的に均一なイオン混合物およびプラズマ密度を保持しながら、該標的の方へ該プラズマを導く段階；および

(ニ) プラズマを該標的上に衝突させ、これによってセラミック化合物の実質的に化学量論的な密着性塗膜を該標的上に形成させる段階；を特徴とする、直接イオン混合プラズマ付着により基体上に耐熱性導電性セラミック化合物塗膜を形成する方法。

【請求項11】 付着中、上記の標的を約50ないし200ボルトのバイアスに保つことを包含する、請求項10に記載の方法。

【請求項12】 上記の標的上のバイアスを負の約50ないし200ボルトから約10ないし30キロボルトまで変化させることを包含する、請求項10に記載の方法。

【請求項13】 上記のバイアスを毎秒約10ないし30サイクルの周波数で変化させる、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 さらに、コーティングを行なう前に少量の標的表面をスパッター除去して標的表面を清浄化する段階を包含する、請求項10に記載の方法。

【請求項15】 上記の清浄化を行ない、そして約 $3 \times 10^{16}$ ないし $2 \times 10^{17}$ 原子/cm<sup>2</sup>を塗布するのに十分な時間、約10ないし30キロボルトのバイアスの標的を用いて陰極イオン化を開始することによってイオンを標的表面に植え込む、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 上記のセラミック化合物がチタン、タングステン、アルミニウム、モリブデン、タンタル、ニオブの硼化物、炭化物、珪化物および窒化物、並びにこれらの混合物類より成る群から選択される、請求項10に記載の方法。

【請求項17】 上記の標的が有機樹脂マトリックス複合材料を含む、請求項10に記載の方法。

【請求項18】 多数の永久磁石を、隣接磁石の同じ極を対面させた配置で非磁性管の外側に沿って固定して、隣接磁石間に磁気カスプを形成させて、管壁に沿って磁界をかけることによって、ドリフト管を通してプラズマを導く、請求項10に記載の方法。

【請求項19】 上記の基体および標的材料が有機物である、請求項10に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、一般的には基体上の導電性セラミック化合物塗膜の形成に関し、さらに詳細には、有機マトリックス複合材料のような有機基体上へのこのような化合物の直接イオン混合プラズマ付着に関する。

【0002】

(3)

特開平6-88215

3

【従来の技術】物質、一般には金属を粒子またはイオンの形で標的表面上に付着させて密着性の均一な塗膜を形成させるために、多くの異なる方法が開発されてきた。これらの中には、熱付着、陰極スパッタリング、化学蒸着法がある。これらの方法は、特定の用途において有用であるけれども、標的以外の系の表面を、付着される物質でコーティングする傾向、ひんぱんな清浄化を必要とすること、塗料材料を変えるときに汚染の問題およびしばしば高価である塗料材料の浪費を包含するいくつかの問題がある。一般にこれらの方法は、特に標的が有機材料または有機マトリックス複合材料であるとき、この標的

表面を、しばしば標的物質を損傷する非常に高い温度に加熱することを必要とする。この高い付着温度はまた塗膜の離層を起こし得る熱応力にも導く。

【0003】真空アーク付着は、標的上へ耐火金属のような困難な物質をコーティングするために多くの利点を有する。真空アーク付着には、塗料から形成された陰極および陽極の間の真空中でのアークの確立が包含され、この結果コーティングに適する陰極材料のプラズマ生成が生じる。この方法には、気体が包含されず、付着速度の制御をより容易にし、塗料の変更を簡単にする。典型的な真空アーク付着システムは、米国特許No. 3, 566, 185, 同3, 836, 451および同4, 714, 860に記載されている。真空アーク付着は時には陰極アーク付着と呼ばれるが、これは商業的に、典型的には工具上に窒化チタン塗膜を生成するために、使用される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、真空アーク付着の使用を制限する多くの問題が残る。コーティングは、特に有機マトリックス複合材料が標的として使用されるとき、しばしば密着性および低密度の問題が生じる。困難はしばしば、導電性セラミック化合物（例えば硼化物、窒化物または炭化物）のようなセラミック材料が使用される場合に、所望の塗膜組成物を得る際に遭遇せられる。

【0005】このように、特に有機マトリックス複合材料標的基体上に、金属化合物から均一な密着性塗膜を形成するための改良された方法および装置に対する要求が依然としてある。

【0006】

【課題を解決するための手段】このため、有機基体上に耐熱性導電性セラミック化合物の密着性塗膜を形成することができる改良法および装置を提供することが本発明の目的である。もう一つの目的は、有機基体上に均一な高密度を有する滑らかで硬く導電性のセラミック塗膜を与えることができる方法および装置を提供することである。別の目的は、イオン混合プラズマ法によって、正確な化学量論を有する導電性セラミック化合物の塗膜を形成することである。さらに別の目的は、塗膜と基体との

4

間に拡散界面を有する、有機基体上の導電性セラミック化合物の塗膜を形成することである。上記の目的およびその他の目的は、直接イオン混合プラズマ付着システムを用いる方法および装置によって、本発明に従って達成される。この装置は基本的には、真空アークプラズマ発生器、陽極(anode)、およびコーティングされるべき標的(target)を保持するための高圧絶縁テーブルを収納する真空室を含む。

【0007】プラズマ発生器は、付着させられるべき化合物から形成され、セラミック電気絶縁体（これが次にトリガー電極と接触している金属トリガー環によってとり囲まれている）によって囲まれた円筒状の陰極(cathode)を包含している。陽極は典型的には、プラズマの通過のための中央の穴を有する銅板である。

【0008】プラズマチャンネルまたはドリフト管は、陽極と標的との間のプラズマを囲むために包含されてもよい。もし使用されるならば、このチャンネルは、典型的には、陽極の孔から標的テーブルに隣接する位置まで広がる開口部をもつ、銅または他の非磁性材料の管である。このチャンネルは、プラズマを標的へ導き、プラズマの均一性を増大させるために役立つ。多くの磁石、好ましくはサマリウム-コバルト磁石は陽極と標的との間の容積のまわりに円状に置かれる。もしプラズマチャンネルが使用されるならば、磁石を、プラズマチャンネルの内側のまわりに磁気カスプ(magnetic cusp)の環を形成するように、管の外側にとりつける。これらのカスプは、管の内壁からプラズマを押し離し、このプラズマを標的へ導いてプラズマ密度を均一に保つ。

【0009】本発明の基本的な方法には、真空室を排気すること、陰極でイオン化を開始して陽極と陰極との間にプラズマを形成させること、このプラズマを陽極の孔を通りドリフト管またはチャンネルに沿うように方向づけること、およびプラズマからのイオンを有機標的材料上にコーティングすること、が含まれる。好ましい段階、材料および条件を、以下で詳しく論述する。

【0010】本発明および好ましい具体例の詳細は、図面を参照するとさらに理解されるであろう。

【0011】

【実施例】ここで図1を参照すると、直接イオン混合プラズマ付着用の装置を含む真空室10の略図が見られる。陰極12は室14内に位置している。陰極12を形成するためにどんな適当な金属化合物でも使用することができる。典型的なこのような化合物としてはチタン、タングステン、アルミニウム、モリブデン、ニオブおよびタンタルの硼化物、炭化物、珪化物および窒化物、およびこれらの種々の混合物より成る群から選択されるものが含まれる。最良の結果は、二硼化チタン、炭化チタン、窒化チタン、炭化タングステンおよびその混合物類で得られる。多くの場合に、耐熱性導電性セラミックス

(4)

特開平6-88215

5

は、その最高の硬度および耐摩耗性のために好ましい。高温適用に対して最適結果は、その硬度、安定性および約1200°Fまでの酸化に対する耐性のために、二酸化チタンを用いると得られる。陰極12は、どのような適当な直径をもっていてよく、典型的には約3ないし10mmである。

【0012】陰極12は、いずれかの通常の適当な材料から形成された絶縁環16によって囲まれている。トリガー環18は、典型的には鋼であって、この絶縁環16のまわりに形成されている。通常のトリガー20を、トリガー環18と接触させて配置する。室14の壁22は通常の電気絶縁材料のいずれかで形成される。所望ならば、米国特許No. 5, 089, 707に示されたようなマルチ陰極集成体(multiple cathode assembly)を、示された陰極集成体の代りに使用することができる。これによって、種々の材料の多重層の迅速で便利な適用が可能になるであろう。

【0013】陽極24は、陰極12からみて室14の反対側に位置している。陽極は、一般に陰極と一列になっている少なくとも1個の孔を有している。陽極26は、銅のようないずれかの適当な導体から形成される。

【0014】チャンネルまたはドリフト管28は、典型的には約100ないし200mmの直径を有していて、絶縁された標的支持構造物30に向かって陽極26から伸びていることができる。所望ならばチャンネル28は省くことができる。管28は銅のような非磁性金属から形成される。多数の永久磁石が、図2に示したようなパターンで管28の外側の周囲に配列されている。もしドリフト管またはチャンネル28が除去されるならば、真空室の内壁上の通常のブラケットのようなその他の支持手段が磁石32のために準備されるであろう。どのような適当な磁石でも使用することができるが、最適性能を得るためにはコバルト-サマリウム磁石が好ましい。どのような適当な偶数の磁石でも使用することができるが、約4から12までの偶数が好ましい。管の直径が大きくなるほど、最適であると思われる磁石の数は多くなる。好ましくは、磁石は端と端の距離が約10ないし20mm離れている。磁石32を、隣接している磁石の同じ極がお互いに対面するように配列する。

【0015】支持テーブル30は高圧絶縁材料から形成されており、真空室10の壁の中で高圧供給路(feed through)34を貫通して伸びる機構36に設けられており、テーブルからドリフト管28までの距離を変化させることができるようになっている。

【0016】コーティングされるべき有機標的基体38は、通常の方法で支持テーブル30にしっかりとつけられる。比較的低融点の材料を含むどのような適当な有機材料でも、この装置内でコーティングすることができる。典型的な材料としては、エポキシ樹脂マトリックス中のグラファイト繊維のような、樹脂マトリックス中の

6

繊維の複合体、炭素-炭素材料などがある。

【0017】もし標的38が絶縁しているならば、標的に負バイアスを印加するために導電スクリーン37またはこれに類似のものを標的表面上に置き、所望のバイアスをこのスクリーンに印加する。

【0018】真空室10には、荒引き真空ポンプへの接続部40、高真空ポンプへの接続部42および達成された真空度を測定するためのイオンゲージ44のような通常の操作成分が包含される。

【0019】この装置の操作においては、適当な有機材料標的38を標的支持テーブル30上に置き、選択された金属化合物の陰極12を設置する。真空室10を、接続40および42を通じて適当な真空度までポンプで汲み出す。トリガー環18および陰極12の間に高電圧をかけるとき、陰極表面上の小さい点(典型的には直径1マイクロメートルより小さい)から真空アーク放電が始まる。この点の電流密度は莫大であって、1平方インチあたり100万アンペアを十分にこえる。電流密度が非常に大きいので、陰極からの物質はその表面から引っぱられ、イオン化される。イオン化は、ほとんどのイオンが多価に荷電される程度までほとんど完全である。トリガーパルスは典型的には、真空アークの絶縁破壊を開始するのに十分な長さである約1000分の1秒の10分の1だけ続く。

【0020】このアークからのプラズマは、陰極12と陽極24との間の空洞14を満たし、そのため陰極と陽極との間の比較的低い(典型的には約20ボルト)電圧がアークを持続させるのに十分である。典型的な二酸化チタン陰極については、プラズマは、酸素イオンの数がチタンイオンの数の2倍であるチタンイオンと酸素との組み合わせより成るであろう。イオン化は10%に近い。それは非常に大規模で、チタンイオンのほとんどが2価に荷電しているであろう。

【0021】アークによって生じるプラズマは、陽極24中の穴26を通して陰極12から外へ、そしてプラズマドリフト管またはチャンネル28内へ流れる。チャンネルはプラズマを標的38の方へ導く。

【0022】コーティングは、典型的には標的表面を約50ないし200ボルトの負バイアスに保ちながら、標的表面をプラズマに暴露することによって行なわれる。このようにして、プラズマイオンは、適当な結合を形成するのに十分なエネルギーをもつが、表面のスプッターまたは表面侵入はほとんどなしに、表面まで引きつけられる。塗料はこうしてイオン混合なしにプラズマ付着される。

【0023】コーティング段階の第2の具体例においては、標的バイアスは、交互に負の約50ないし200ボルトから負の約10ないし30キロボルトまで変えられる。好ましくは、バイアスは周波数約10ないし30サイクル/秒で変えられる。これによってコーティングを

(5)

特開平6-88215

7

ひき続いて行なうことができ、イオンは自然に混合されることになる。イオン混合シーケンスは塗膜を密にするのを助け、さらに密着性を改良し、塗膜に付加的な圧縮応力を加える。この圧縮応力が、特に熱膨張係数の差が応力を生ずる場合に、塗膜を亀裂から守るのを助ける。

【0024】付着は、所望の厚さ、典型的には、約3ないし10マイクロメートルの塗膜をつくるのに必要な時間続けられる。所望ならば、異なる化合物の多重層、陰極12の組成物を変えることによって作ることができる。たとえあるとしてもこの材料の僅かしか真空室の壁などの上に付着せず、そこから該材料が解放されて後からの異なる組成物の層を汚染することがないので、これは特に本方法および装置について便利である。

【0025】塗膜の標的表面への密着性を最大にするためには、その表面はすべての不純物から清浄でなくてはならない。通常の清浄化技術はしばしば、塗膜の密着性を妨げることができる物質のすべてを標的表面から除去はしない。従って、清浄化を改良するために少量の表面をスパッター除去する(sputter away)のが好ましい。

【0026】本発明の方法に従えば、標的表面に、コーティングを行なう前に部分的にイオン植え込みを行なう。イオン植え込み(implantation)は、表面を強化し、望ましいスパッター清浄を提供する。好ましくは、表面に植え込むために使われる物質は、塗膜を形成するために使用されるべきものである。このようにして、不純物はシステム内に導入されない。さらに、密着は塗膜と処理された表面との間のあらゆる鮮明な界面を除去することによって助成される。この植え込みは、好ましくは、上記の装置および塗膜を形成するために使用されるはずである陰極を用いて行なわれる。プラズマは上記のようにして形成され、標的構造体は、高い負電圧、好ましくは負の約10ないし30キロボルト、までバイアスされる。イオンはプラズマから標的までひっぱられて表面に深く侵入するのに十分なエネルギーをもって衝突して、イオンを植え込まれた層を作る。典型

8

的には、二酸化チタン陰極を用いると、表面はチタンおよび硼素が植え込まれる。チタンイオンは、硼素イオンが侵入する距離のほぼ半分表面内に侵入する。標的の過熱を妨げるために、イオン植え込みを非常に低い投与量率で行なう。全体のイオン植え込み量は、好ましくは約 $3 \times 10^{16}$ ないし $2 \times 10^{17}$ 原子/cm<sup>2</sup>であり、最適結果は約 $10^{17}$ 原子/cm<sup>2</sup>で得られる。室から標的を取り出すことなく、条件を上記のコーティング条件に変えて、コーティングを進める。

【0027】本発明のその他の用途、変法および細部は、この説明を読めば当技術分野に習熟した人々には思い浮かぶであろう。これらのものは添付された特許請求の範囲に定義した本発明の範囲内に包含させるように意図されている。

【図面の簡単な説明】

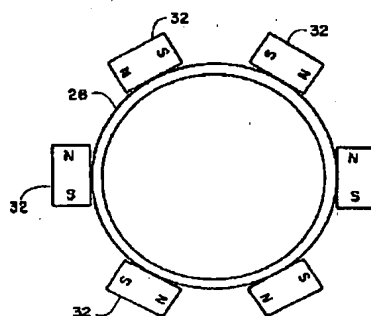
【図1】本発明のプラズマ付着装置の略図である。

【図2】図1の線2...2に関してとったプラズマドリフト管またはチャンネルを通る横断面図である。

【符号の説明】

|        |               |
|--------|---------------|
| 10     | 真空室           |
| 12     | 陰極            |
| 14     | 室、空洞          |
| 16     | 絶縁環           |
| 18     | トリガー環         |
| 20     | トリガー          |
| 22     | 壁             |
| 24, 26 | 陽極            |
| 28     | ドリフト管またはチャンネル |
| 30     | 支持テーブル        |
| 32     | 磁石            |
| 34     | 高圧供給路         |
| 37     | 導電スクリーン       |
| 38     | 標的            |
| 40, 42 | 接続部           |
| 44     | イオンゲージ        |

【図2】



(6)

特開平 6 - 8 8 2 1 5

【図 1】

